



FR 03 / 3031

RECEIVED

19 JAN 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

29 DEC. 2003

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

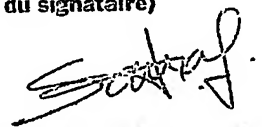
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 21 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213054 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 21 OCT. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr SARRAF Tarek - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS-LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) - AM-1894 TS/mhb			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES DUCTILES ET TRANSPARENTES COMPRENANT UNE MATRICE AMORPHE ET UN COPOLYMERE A BLOCS.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 21 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS		Réservé à l'INPI N° D'ENREGISTREMENT 0213054 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 VI / 2E0899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			AM 1894 TS/MHB		
6 MANDATAIRE					
Nom			SARRAF		
Prénom			Tarek		
Cabinet ou Société			ATOFINA		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			10633		
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet			
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX		
N° de téléphone (facultatif)			01.49.00.81.87		
N° de télécopie (facultatif)			01.49.00.80.87		
Adresse électronique (facultatif)			tarek.sarraf@atofina.com		
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

**Compositions thermoplastiques ductiles et transparentes comprenant
une matrice amorphe et un copolymère à blocs**

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux polymères
5 transparents, particulièrement au domaine des matériaux transparents présentant à la
fois une bonne transparence, une résistance aux chocs, un module élevé et une bonne
tenue thermique.

Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés dans les domaines
d'applications des matériaux polymères exigeant la transparence et/ou les bonnes
10 propriétés mécaniques. En particulier les matériaux de l'invention peuvent être utilisés
dans le bâtiment, l'électroménager, la téléphonie, la bureautique ainsi que dans
l'industrie de l'automobile.

De manière générale, les matériaux polymères thermoplastiques amorphes
sont transparents et présentent un module mécanique élevé, mais leur résistance aux
15 chocs est faible. Il s'agit, le plus souvent d'homopolymères ou des copolymères (tels
que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène, le poly[styrène-co-acrylonitrile])
dont la température de transition vitreuse (T_g) est proche de 100°C et dont le
comportement mécanique en traction est celui des matériaux fragiles. Pour cette raison,
et pour certaines applications, il est parfois nécessaire de les formuler avec des additifs
20 pouvant apporter une meilleure résistance aux chocs. Cependant, lorsque les matériaux
polymères thermoplastiques amorphes sont formulés ou sont mélangés avec d'autres
produits, notamment avec des additifs choc classiques, ils perdent certaines propriétés,
en particulier en termes de transparence et de module mécanique, mais également en
termes de tenue thermique.

25 En effet, bien que la possibilité d'avoir un matériau polymère thermoplastique
amorphe à la fois résistant aux chocs et transparent existe, il est toujours difficile voire
impossible, d'obtenir, en même temps, la transparence, la résistance aux chocs, un
haut module et une bonne tenue thermique.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est la mise au point d'une
30 composition polymère transparente ayant à la fois l'ensemble des propriétés citées
précédemment.

Nombreux sont les documents qui décrivent le renforcement aux chocs des
polymères thermoplastiques amorphes, cependant aucun parmi eux n'a réussi à
résoudre ou à proposer un début de solution au problème évoqué précédemment de

combiner une bonne résistance aux chocs avec un haut module mécanique. Il est encore plus remarquable de pouvoir combiner ce compromis choc-module avec une tenue thermique améliorée.

La demanderesse a trouvé que la solution à ce problème est une composition polymère comprenant une matrice à base d'un polymère thermoplastique amorphe, renforcé ou non aux chocs, et un copolymère à blocs judicieusement choisi.

Selon l'invention le copolymère à blocs doit avoir un bloc à caractère élastomère et au moins un bloc partiellement ou entièrement compatible avec la matrice amorphe. En plus, la différence d'indice de réfraction de la matrice n_1 et du copolymère à blocs doit être inférieure ou égale à 0,01. Dans le cas où la matrice est déjà renforcée aux chocs avec un additif choc classique, la différence entre l'indice de réfraction de la matrice et celui de l'additif doit aussi être inférieure ou égale à 0,01. Dans ce dernier cas, donc, la composition selon l'invention comporte trois composants, matrice, additif choc classique, copolymère à blocs, dont les indices de réfraction respectifs ne doivent pas différer entre eux de plus de 0,01.

La transparence est assurée par l'ajustement des indices de réfraction. Le bloc élastomère du copolymère à blocs apporte de la résistance aux chocs en rendant ductile la matrice fragile. Le choix judicieux des autres blocs du copolymère à blocs permet de garder la transparence, un haut module et une conservation ou amélioration de la tenue thermique.

Le premier objet de l'invention est une composition polymère transparente ayant une bonne résistance aux chocs, un haut module et une bonne résistance thermique constituée

- de 50 à 90 % en poids d'une matrice thermoplastique (I) d'indice de réfraction n_1
- de 0 à 40 % en poids d'un additif choc (II) d'indice de réfraction n_2 ,
- de 10 à 50 % en poids d'un copolymère à blocs (III) d'indice de réfraction n_3 .

La différence entre les indices de réfraction pris deux par deux est inférieure ou égale à 0,01.

Le copolymère (III) doit avoir un bloc élastomère (B) et au moins un bloc partiellement ou entièrement compatible, dans le sens thermodynamique, avec la matrice amorphe.

Le composant (I) peut être un homopolymère ou un copolymère choisi parmi les polymères obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, les (méth)acrylates d'alkyle à chaîne courte tel que le méthacrylate de méthyle.

5 Le mélange de monomères est choisi de manière à avoir un composé (I) amorphe, rigide et transparent ainsi que l'indice de réfraction souhaité. La polymérisation est conduite selon les techniques habituelles de polymérisation en masse, en solution ou en milieu dispersé telles qu'en suspension, émulsion, polymérisation précipitante, etc.

10 Selon un mode préféré de l'invention le composé I est un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle contenant de 0 à 55% en poids de styrène. Ce composé (I) est désigné ci-après par SM.

Concernant l'additif (II) : Il s'agit d'un additif dit «core-shell» couramment utilisé pour la modification choc de matrices telles que le PVC, les résines époxy, le
 15 poly(styrène-co-acrylonitrile) ou SAN, etc. Les additifs dits "core-shell" (ou cœur-écorce) sont des polymères structurés obtenus, en général, par polymérisation en émulsion en deux étapes, la première servant à la fabrication du «core», lequel est utilisé comme semence d'une deuxième étape destinée à la fabrication du «shell». Le «core» est, le plus souvent, un polymère (ou copolymère) à Tg inférieure, à la
 20 température ambiante, et donc, à l'état caoutchoutique. Typiquement, le «core» peut être constitué d'un copolymère statistique de butadiène et de styrène réticulé ou non. Des «cores» à base de polybutadiène seul ou des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, ou purement acryliques à base de copolymères d'acrylate de butyle et de styrène, constituent d'autres exemples. Le «shell» est censé enrober le «core» et lui
 25 apporter une facilité de dispersion dans la matrice. Des «shells» typiques sont ceux à base de poly(méthacrylate de méthyle), des copolymères de méthacrylate de méthyle et de styrène, des copolymères purement acryliques, des copolymères de styrène et d'acrylonitrile, etc. L'un de ces additifs choc classiques est le MBS, qui constitue un additif choc préféré de l'invention; il s'agit d'un additif «core-shell» copolymère
 30 statistique de butadiène - styrène comme «core» et un «shell» de PMMA ou d'un copolymère statistique de méthacrylate de méthyle - styrène. Le MBS utilisé dans les exemples ci-dessous, est un grade pour PVC à indice de réfraction du «core» proche de 1,54 à température ambiante.

Le composant (III) est un copolymère à blocs répondant à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' peuvent être de composition chimique identique ou non, et au moins l'un des deux est au moins partiellement compatible avec le composé (I). Les blocs Y et Y' sont
5 thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères
10 statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la température de transition vitreuse, Tg, est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles.

15 De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4. Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et les méthacrylates à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle. Cependant si Y est un bloc composé majoritairement de
20 styrène, alors Y' est différent d'un bloc composé majoritairement de styrène.

Préférentiellement Y' désigné ci-après par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou non,
25 être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxyles. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertiobutyle.

30 Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, Y est désigné par S. Ce bloc peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, l'α-

méthyl styrène, le vinyltoluène. La Tg de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

Le copolymère à bloc, Y-B-Y', selon l'invention est désigné ci-après par SBM.

5 Selon l'invention le SBM a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc SBM avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

10 B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le SBM peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du tribloc S-B-M. Ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et 15 les blocs B du tribloc S-B-M. De même les blocs B du dibloc S-B sont constitués de monomères choisis dans la même famille que la famille des monomères disponibles pour les blocs B du tribloc S-B-M.

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 20 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

Le mélange de dibloc S-B et de tribloc S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

25 Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. Autrement dit, le composant (III), selon la présente invention peut très bien être un mélange de diblocs S-B et de triblocs S-B-M.

30 Comme décrit plus haut, la transparence est obtenue, en général, par application de l'équation d'égalité d'indices de réfraction des composants. Ainsi, selon l'une des modalités de l'invention, celle impliquant une matrice SM non additivé d'un additif choc plus un copolymère à blocs SBM, et considérant, en exemple non exclusif de l'invention, un copolymère statistique amorphe de styrène et méthacrylate de méthyle comme matrice SM et un copolymère à blocs de polystyrène, polybutadiène et

polyméthacrylate de méthyle comme copolymère SBM, la condition d'égalité d'indices de réfraction donne :

$n_{SM} = n_{SBM}$, où l'on utilise les lois suivantes pour le calcul des indices de réfraction de chaque polymère :

5

$$n_{SM} = v_S \cdot n_{PS} + v_M \cdot n_{PMMA}$$

$$n_{SBM} = v_{PS} \cdot n_{PS} + v_{PBd} \cdot n_{PBd} + v_{PMMA} \cdot n_{PMMA}$$

v_S et v_M sont les fractions volumiques des unités

styrène et méthacrylate de méthyle dans le copolymère SM,

10 v_{PS} , v_{PBd} et v_{PMMA} sont les fractions volumiques des blocs polystyrène

(PS), polybutadiène (PBd) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA) du tribloc SBM,

et n_{PS} , n_{PBd} et n_{PMMA} sont les indices de réfraction du polystyrène, du polybutadiène et du poly(méthacrylate de méthyle).

Lorsqu'en plus de la matrice SM et du copolymère à blocs SBM, un additif choc classique est utilisé dans la composition, il doit être choisi de manière à ce que son indice de réfraction soit égal à ceux de la matrice et du copolymère à blocs, dans la limite de tolérance de 0,01 de différence.

Les compositions de l'invention peuvent être obtenues de différentes manières. A titre indicatif on peut citer la voie de synthèse directe et la voie de mélange ou « compounding » :

1) «Voie synthèse» : Consiste à synthétiser le copolymère statistique (SM) en présence du tribloc. Le produit ainsi obtenu est, ensuite, mis en œuvre le cas échéant après mélange avec le troisième composant (additif choc « core-shell »), ou tout seul, lorsqu'il n'y a pas lieu de modifier la matrice avec un additif choc « core-shell ». La mise en œuvre par extrusion est la méthode préférée, même si d'autres techniques comme le calandrage, peuvent être employées. La mise en œuvre par extrusion peut être effectuée en une ou plusieurs étapes et la composition est obtenue sous forme de granulés.

2) «Voie compounding» : Consiste à mélanger les deux ou trois composants de l'invention (SM + SBM + le cas échéant l'additif choc « core-shell ») synthétisés séparément au préalable, dans un appareil de mise en œuvre de polymères, typiquement une extrudeuse donnant des granules. La « voie compounding » peut comporter une ou plusieurs étapes de mise en œuvre

(extrusion) ; lorsqu'il s'agit de mélanger les trois composants, il peut être nécessaire ou souhaitable de réaliser deux ou plusieurs étapes de mise en œuvre impliquant au moins deux des composants pour la première et les trois composants pour la dernière. Ainsi, par exemple, lorsque deux des composants se présentent sous une forme physique différente du troisième (e.g., poudre, poudre, granulés) il peut être 5 avantageux de pré-mélanger en extrusion deux des trois composants de manière à avoir un mélange sous la même forme physique que le troisième composant (e.g., granulés). Ce premier mélange de deux composants (granulés) peut ensuite, plus facilement, être extrudé avec le troisième composant (granulés), le résultat final 10 étant, comme pour la « voie synthèse », des granulés de la composition de l'invention.

Après la mise en forme par extrusion, calandrage + broyage ou toute autre technique destinée à constituer la composition de l'invention, les granulés obtenus par l'une des deux voies possibles peuvent ensuite être transformés encore par les 15 méthodes connues de mise en forme des polymères (extrusion, injection, calandrage, etc.), de manière à obtenir la forme finale d'objet fabriqué en la matière faisant l'objet de l'invention. Comme dit précédemment, cette forme finale est dictée par les applications dans le bâtiment, l'électroménager, la téléphonie, la bureautique, l'industrie de l'automobile ou autres.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Produits à tester : composition et mise en œuvre

La composition des 5 produits retenus (quatre mélanges ternaires SM + SBM + additif « core-shell », et un témoin) pour l'évaluation est donnée dans le Tableau I. Le témoin choisi a été extrudé dans les mêmes conditions que les mélanges ternaires. Le 25 témoin est un mélange de 60% en poids d'un copolymère SM de composition 45/55 (pourcentages en poids respectifs d'unités styrène et méthacrylate de méthyle dans le copolymère) avec 40% en poids d'un additif «core-shell» (MBS), mais sans copolymère à blocs. Ce mélange a été fabriqué par la demanderesse sous la référence OROGLAS TP327.

30 Les composants utilisés pour l'obtention du témoin OROGLAS TP327 et des mélanges ternaires, ainsi que leurs origines sont décrits ci-dessous :

- Matrice SM : Copolymère statistique obtenu par polymérisation en suspension composé de 45% en poids de Styrène et de 55% en poids de Méthacrylate de méthyle.

◦ Additif choc MBS : Additif choc classique dit «core-shell» pour PVC fabriqué et commercialisé par Rohm & Haas sous la référence Paraloid BTA 740.

5

◦ Tribloc SBM : Deux triblocs ont été utilisés, à savoir : le SBM 654, et le SBM 9.88. Les deux ont des masses moléculaires du bloc polystyrène, comprises entre 20000 et 30000 g/mole et des compositions globales respectives (déterminées par RMN ^1H) de 35/31/34 et 31/38/31 en pourcentages en poids de polystyrène/polybutadiène/polyméthacrylate de méthyle, syndiotactique à 60%.

10

◦ Antioxydant : 0,1% en poids (par rapport au mélange) d'Irganox 1076 (CIBA) a été rajouté à tous les produits.

15

Tableau I. Compositions des produits à tester

Référence :	1	2	3	4	5
Composants ?	Témoin 'OROGLAS TP327'				
SM (poudre)	60% wt	60%wt	60%wt	60%wt	50%wt
MBS (poudre)	40% wt	25%wt	25%wt	20%wt	35%wt
SBM 654 (poudre/ granulés)		15%wt			
SBM 9.88 (granulés)			15%wt	20%wt	15%wt
Irganox 1076	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt

Les produits du Tableau I ont été mis en œuvre dans une extrudeuse Werner 30 avec un profil de vis tournant à 300 tours/min. En sortie d'extrudeuse a été installée une tête à deux trous de diamètre 2 (mm). Les températures de consigne dans les

20

différentes zones sont résumées dans le Tableau II. Après extrusion, les joncs trempaient dans un bac de refroidissement à l'eau et allaient ensuite dans un granulateur.

5

Tableau II. Profil thermique pour l'extrusion dans la Werner 30

Tz1	Tz2	Tz3	Tz4	Tz5	Tz6	Tz7	T tête
(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
250	250	240	230	220	210	200	200

10 Avec ces conditions, le couple d'extrusion (en échelle de % d'une valeur maximale), trois mesures intermédiaires de température, la température en tête d'extrudeuse et la pression à la sortie, ont été enregistrés. Plus le couple et la pression sont bas, plus le produit est fluide. Le Tableau III résume les mesures faites pour chaque extrusion.

Tableau III. Mesures des températures, pression et couple d'extrusion

Référence : ?	Tm1 (°C)	Tm2(°C)	Tm3(°C)	Tm (tête) (°C)	P (bar)	Couple (%)
1	280	246	237	212	22	57-59
2	283	245	240	210	21	53-56
3	276	250	246	213	19	56-58
4	276	249	239	210	20	56-59
5	279	250	243	210	25	64-66

15

Les valeurs de pression et de couple sont assez stables et sensibles à la fluidité du produit. Les diminutions de pression et de couple pour les mélanges ternaires 2 et 3 (par rapport au témoin) ont été remarquées dès que le changement de produit s'est effectué dans l'extrudeuse. En tout cas, à quantité de SBM + « core-shell » MBS constante (40%), les mélanges contenant du tribloc sont, au pire, aussi fluides que le témoin OROGLAS TP327.

20

Définition des tests

Des éprouvettes et des plaques normalisées ont été obtenues par injection des granulés extrudés. Les tests retenus ont été les suivants :

- Choc Charpy entaillé à température ambiante (23°C) et à froid (-30°C)
- Modules de flexion
- Contrainte conventionnelle en flexion (fin de la zone élastique)
- % Transmittance 3 mm
- Température Vicat

Résultats

10 Le Tableau IV présente les résultats des tests mécaniques pour chacun des produits du Tableau I.

Le Tableau V montre les mesures des propriétés optiques. Les mesures optiques sont réalisées au spectro-colorimètre (illuminant D65, angle d'observation 2°, valeurs relevées à 560nm) sur des plaques de 100 x 100 x 3 mm.

15 Le Tableau VI montre les mesures du point Vicat (mesure de la tenue thermique des échantillons) pour chacun des produits du Tableau I.

Tableau IV. Propriétés mécaniques et tests de résistance aux chocs

Test/ Propriété	Unités	Référence 1 (témoin)	Référence 2	Référence 3	Référence 4	Référence 5
		n=5	n=5	n=5	n=5	n=5
Module flex.	MPa	1648	1846	1797	1831	1479
Ecart type	MPa	17	12	13	15	4
Contrainte conventionnelle	MPa	46,2	51,9	50,7	51,2	41,0
Ecart type	MPa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
T = 23 °C		n=10	n=10	n=10	n=10	n=10
Résilience moyenne	kJ/m ²	7,2	6,2	9,8	8,7	12,1
(test Charpy ent.)						
Ecart type	kJ/m ²	0,2	0,4	1,9	0,6	0,8
Type de casse		C	C	C	C	C
Pourcentage de casse	%	100	100	100	100	100
T = -30°C		n=10	n=10	n=10	n=10	n=10
Résilience moyenne	kJ/m ²	1,4	2,5	3,0	4,5	7,7
(test Charpy ent.)						
Ecart type	kJ/m ²	0,1	<0,1	0,4	0,1	0,7
Type de casse		C	C	C	C	C
Pourcentage de casse	%	100	100	100	100	100

Dans tous les cas, le témoin, OROGLAS TP 327 (fabriqué dans les mêmes conditions de mise en œuvre que les mélanges ternaires) a été testé avec les quatre mélanges ternaires de façon à disposer d'une référence interne, en cas de déplacement des échelles d'évaluation. Ceci a été particulièrement utile pour le test de propriétés optiques, car, d'une manière générale, les valeurs de transmission obtenues, sont un peu faibles (y compris pour le témoin). Ce déplacement d'échelle pour la transmission, affectant tous les produits, peut trouver son origine dans les conditions retenues pour la mise en œuvre, qui ne sont pas optimisées.

Tableau V. Mesures optiques

N° échantillon	% transmission (côté sphère)	Ecart-type
1	85.7	0.3
2	84.5	0.2
3	83.3	0.1
4	80.2	0.3
5	83.5	1

5

Tableau VI. Tenue thermique

Point Vicat	Témoin				
	1	2	3	4	5
ISO 306 :94-B 50	OROGLAS TP327	60/25/15 SBM 654	60/25/15 SBM 9.88	60/20/20 SBM 9.88	50/35/15 SBM 9.88
[50°C / H – 50 N]	n=4	n=4	n=4	n=4	n=4
Point Vicat (°C)	79,1	83,0	82,5	83,3	76,7
Ecart type (°C)	0,9	0,9	0,9	0,7	0,6

Les Tableaux IV, V et VI permettent de comparer les propriétés mécaniques et de résistance aux chocs, ainsi que les propriétés de tenue thermique des mélanges ternaires SM/SBM/additif « core-shell » qui constituent une modalité de l'invention, par rapport à une matrice amorphe thermoplastique SM modifié avec un additif choc « core-shell » classique, mais ne comportant pas de copolymère à blocs. En termes de module mécanique et de contrainte de flexion à la limite de la zone élastique, il est clair, d'après le Tableau IV, que les mélanges ternaires 2, 3 et 4 sont supérieurs au témoin.

Le mélange 5 n'est pas directement comparable au même témoin car dans sa composition il y a une quantité plus faible de matrice SM. En termes de résistance aux chocs, ce même Tableau IV montre également la supériorité des mélanges ternaires 3, 4 et 5, par rapport au témoin à température ambiante, et de tous les mélanges ternaires, par rapport au témoin à -30°C. Le mélange ternaire 5 n'est pas directement comparable au témoin car il contient moins de matrice SM (ce qui explique, en partie, qu'il soit le plus résistant aux chocs) mais les autres mélanges ternaires, et, notamment,

les mélanges 3 et 4 combinent, selon l'objet de l'invention, une rigidité (module mécanique) supérieure à celle du témoin, avec une résistance aux chocs également améliorée. Le Tableau V montre que la transparence relative des mélanges ternaires, par rapport au témoin est comparable (très légèrement inférieure) pour tous les mélanges à l'exception du mélange 5 qui, une fois de plus, n'est pas directement comparable au témoin. En fin, le Tableau VI montre que, pour tous les mélanges ternaires, à l'exception du mélange 5, la tenue thermique (point Vicat) des matériaux est améliorée par rapport à celle du témoin. Même le mélange 5 qui comporte une plus faible quantité de matrice SM, ce qui devrait beaucoup diminuer sa tenue thermique, présente une valeur proche de celle du témoin qui contient plus de matrice.

Ces exemples montrent que la composition trouvée par la demanderesse, selon l'une des modalités de l'invention (celle des mélanges à trois composants, matrice polymère thermoplastique amorphe/ copolymère à blocs / additif choc « core-shell » classique), peut combiner les caractéristiques d'un module mécanique (rigidité) égal ou supérieur et d'une résistance aux chocs égale ou supérieure à ceux d'une matrice polymère thermoplastique amorphe modifiée simplement par un additif choc classique. Cette combinaison surprenante est obtenue sans dégradation notable de la transparence des matériaux et avec, en plus, une amélioration significative de leur tenue thermique.

Le Tableau VII compare les propriétés de module mécanique et d'énergie de rupture (liée à la résistance aux chocs) mesurés en traction lente (3 mm/min) sur des compositions comportant, selon une autre modalité de l'invention (celle des systèmes binaires matrice polymère thermoplastique amorphe/copolymère à blocs) une matrice SM et un copolymère SBM, par rapport à la matrice SM seule et non modifiée choc. Ces systèmes ont été obtenus par la voie synthèse décrite précédemment, ce qui implique que la matrice SM a été synthétisée en polymérisation en suspension, en présence du tribloc SBM. Le Tableau VII montre qu'en absence d'additif choc classique de type « core-shell », le copolymère à blocs peut apporter à la matrice amorphe thermoplastique la combinaison intéressante d'un haut module mécanique et d'une résistance aux chocs améliorée.

Tableau VII. Modules et énergies de rupture pour des systèmes non-modifiés avec un additif choc "core-shell"

Produit	SM 45% en poids d'unités styrène	Tribloc utilisé SBM 654 de composition 35/31/34 en % en poids de PS/PBd/PMMA	σ_{seuil} (MPa)	ϵ_{rupt} (MPa)	Module E (GPa)	E_{rupt} (mJ)
SA7	45/55	0	52.3	4	1.75	255
SA12	45/55	10% SBM 654	73.42	15.98	2.02	1303
SA18	45/55	20% SBM-654	71.15	29.25	2.01	2379

REVENDECATIONS

1. Composition polymère transparente ayant une bonne résistance aux chocs, un haut module et une bonne résistance thermique comprenant :

- de 50 à 90 % en poids d'une matrice thermoplastique (I) d'indice de réfraction n_1

- de 0 à 40 % en poids d'un additif choc (II) d'indice de réfraction n_2 ,

- de 10 à 50 % en poids d'un copolymère à blocs (III) d'indice de réfraction n_3 ,

la différence entre les indices de réfraction pris deux par deux étant inférieure ou égale à 0,01.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère à blocs III répond à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle :

- B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y et Y',

- Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique entre eux,

- au moins l'un des deux blocs Y, Y' est partiellement ou entièrement compatible avec la matrice thermoplastique (I).

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation du butadiène.

5. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'isoprène.

6. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que Y et Y' sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, et, les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que Y est un bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc constitué majoritairement de méthacrylate de méthyle.

8. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que Y et Y' sont des blocs constitués majoritairement de méthacrylate de méthyle.

9. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que Y' contient au moins 60% de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

5 10. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que Y et Y' contiennent chacun au moins 60% de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

10 11. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice amorphe I est obtenue par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, les (méth)acrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

12. Composition selon la revendication 11 caractérisée en ce que I est obtenu par la polymérisation d'un mélange constitué de 0 à 55 % en poids de styrène et de 45 à 100% en poids de méthacrylate de méthyle.

15 13. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'additif II est un copolymère core-shell constitué d'un cœur élastomère et d'une écorce rigide compatible avec la matrice amorphe I.

20 14. Objet obtenu par la transformation à l'état fondu de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que la transformation est choisie parmi les techniques de transformation des matériaux thermoplastiques tels que l'injection, l'extrusion ou le calandrage.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

AM-1894 - TS/fo

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES DUCTILES ET TRANSPARENTES COMPRENANT UNE MATRICE AMORPHE ET UN COPOLYMÈRE À BLOCS

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ATOFINA
4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom		HIDALGO	
Prénoms		Manuel	
Adresse	Rue	100, rue des Charmettes	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ABELE	
Prénoms		Silvija	
Adresse	Rue	Kr. Valdemara 106/108-156	
	Code postal et ville	LV - 1013	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		COURT	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	1, rue des Couronnes	
	Code postal et ville	75020	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
<p>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</p> <p>Paris-la-Défense, le 15 octobre 2003 Tarek SARRAF</p>			

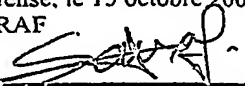
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1894 - TS/fo	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES DUCTILES ET TRANSPARENTES COMPRENANT UNE MATRICE AMORPHE ET UN COPOLYMÈRE À BLOCS			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DÉSIGNED(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEIBLER	
Prénoms		Ludwik	
Adresse	Rue	29, avenue de Lamballe	
	Code postal et ville	75016	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BENSARSA	
Prénoms		Djamel	
Adresse	Rue	88, rue du Commandant Charcot	
	Code postal et ville	69005	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 15 octobre 2003 Tarek SARRAF 			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.